Über ein in Gegenwart von Alkali aus Benzil und Resorcin entstehendes Kondensationsprodukt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 18. Dezember 1903

von

Hugo Hurt
aus Zweibrücken.

München, 1903.
Kgl. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Über ein in Gegenwart von Alkali aus Benzil und Resorcin entstehendes Kondensationsprodukt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 18. Dezember 1903

von

Hugo Hurt
aus Zweibrücken.

München, 1903.
Kgl. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Meinem lieben Schwiegervater

Herrn Heinrich Schmauser,

kgl. Gymnasial-Professor a. D.

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn

Obermedizinalrat, Professor Dr. Hilger

für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte, sowie

Herrn Dr. Hans von Liebig,

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

I. Theoretischer Teil 1
II. Experimenteller Teil 27
A. Darstellung und Trennung der in Gegenwart von Alkali aus Benzil und Resorcin entstehenden Kondensationsprodukte . . 27
1. Kondensation 27
2. Verarbeitung der Schmelze 27
a) Resorcin 28
b) Benzoësäure 28
c) Resorcylsäure 28
d) Anhydrid zwischen der 2 · 6 · und der 2 · 4 · Dioxytriphenylessigsäure 28
e) Innerer Phenoläther der 2 · 4, 2′ · 4′ · Tetroxytriphenylessigsäure 29
f) 2 · 6 · Dioxytriphenylessigsäurelakton 29
g) 2 · 4 · Dianhydrotetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid . . 30
B. 1. Anhydro-2 · 4, 2′ · 4′ · tetroxytriphenilessigsäure 30
2. Trimethylester des Anhydro-2 · 4 ·, 2′ · 4′ · tetroxytriphenylkarbinols (?) 31
C. 1. Anhydrid zwischen der 2 · 6 · und 2 · 4 · Dioxytriphenylessigsäure (?) 32
2. Kohlensäureabspaltung 33
3. Reduktion 33
D. 1. Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid . . . 34
2. Dianhydrodidioxytriphenylessigsäure 35
3. Kaliumsalz der Säure 35
Natriumsalz der Säure 36
4. Schwefelsaures Salz des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids 37
Salzsaures Salz des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids 37
Pikrinsaures Salz des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids 38

Seite

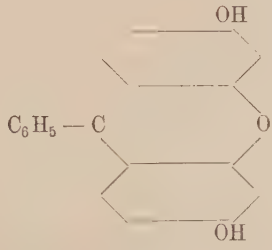
5. Anlagerung von Acetylchlorid 39
6. Diacetylanhydrotetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid . . . 40
Dianhydrodi-2 · 4 · dioxytriphenylessigsäureanhydrid . . 41
7. Dianhydrodioxytriphenylessigsäuredioxytriphenylessigsäureanhydrid (?) 42
Acetylbestimmung 43
Verhalten der Monoacetylverbindung beim Erwärmen . . 43
8. Sulfosäure der 2 · 4 · Dioxytriphenylessigsäure 45
Baryumsalz der Sulfosäure 46
9. Diacetyliertes Reduktionsprodukt des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids 47
10. Zinkstaubdestillation des Farbstoffes 48
11. Oxydation des Farbstoffes 48
12. Kalischmelze des Farbstoffes 49

E. 1. Äther des Diphenyloxychinomethans 51
2. Diphenyloxychinomethan-dioxytriphenylkarbinoläther . . . 52
3. Äther des Dioxytriphenylkarbinols 53

Theoretischer Teil.

Wie von Baeyer im Anschluss an seine grundlegende Arbeit über die Phtaleïne erwähnt[1]), kondensieren sich Aldehyde mit Resorcin in ähnlicher Weise wie Säureanhydride unter Austritt des Karbonylsauerstoffes mit je einem Kernwasserstoffatome zweier Resorcinmoleküle. Z. B. wurde das Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Resorcin von A. Michael und P. Ryder näher studiert;[2]) die Konstitution dieses Körpers war durch die Synthese aus Benzoëtrichlorid und Resorcin durch Osk. Doebner bestätigt.[3])

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2\,C_6H_4(OH)_2 =$$



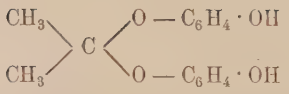
$$+ 2\,H_2O$$

Ähnliche Kondensationen wurden mit Formaldehyd und Acetaldehyd ausgeführt.[4])

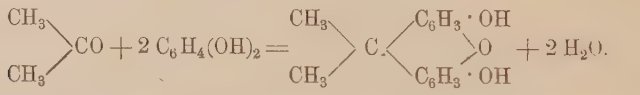
Causse[5]) gelang es auch, ein Keton, das Aceton mit Resorcin zu einem fluoresceïnartigen Körper zu kondensieren. Er nimmt allerdings eine ätherartige Konstitution an

---

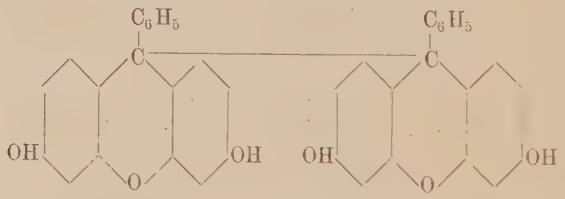
[1]) Ber. 5,25.
[2]) Ber. 19, 1389, 1886.
[3]) Ber. 13, 610, 1880.
[4]) Caro, Ber. 25, 947, 1892; R. Möhlau u. P. Koch, Ber. 27, 2887, 1894.
[5]) compt. rend. 115, 49, 51.



doch ist bei der Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Körpers mit dem Fluoresceïn eine mit dem Fluoresceïn übereinstimmende Konstitution glaubhafter.



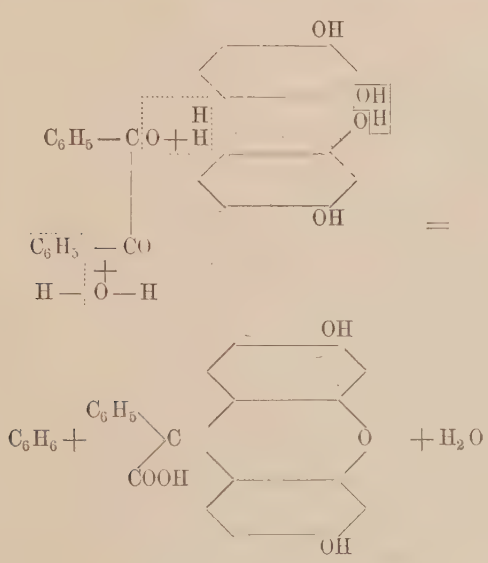
Wenn sich das Diketon-Benzil in gleicher Weise kondensieren liess, so war dabei ein Körper von nebenstehender Formel zu erwarten, der schon allein als Derivat des bei Beginn der Arbeit noch nicht bekannten Hexaphenylaethans erhebliches Interesse bot.



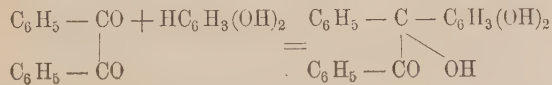
Wie sich bald herausstellte, verläuft die Reaktion zwischen Benzil und Resorcin beim Erhitzen auf höhere Temperaturen nicht in diesem Sinne. Es wird bei der Kondensation allerdings ein dem Fluoresceïn verblüffend ähnlicher Körper erhalten, aber in ganz minimaler Ausbeute. Dieser Körper besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_5$; er enthält also zwei Wasserstoffatome mehr als das Fluoresceïn, er ist in verdünntem Ammoniak und Soda leicht löslich, ist also eine Säure. Fluorescenz und Farbe der ammoniakalischen Lösung sind von einer Fluoresceïnlösung nicht zu unterscheiden.

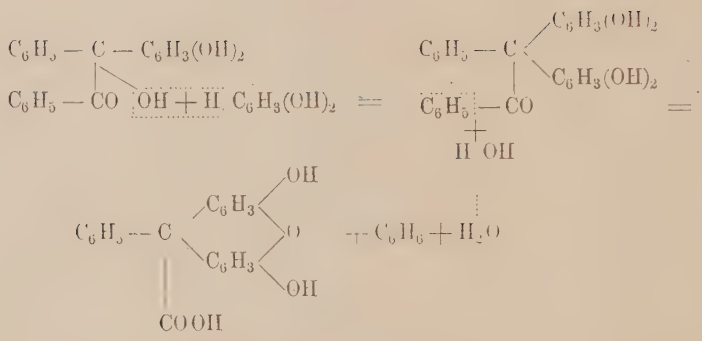
Frisch aus der alkalischen Lösung ausgefällt, geht der Körper leicht in Äther, kristallisiert dann aus dem Äther wieder aus und ist nun schwerätherlöslich geworden. Ebenso verhält sich seine Löslichkeit in Alkohol.

Mit Dimethylsulfat liefert er einen farblosen Ester, der sich indessen den Analysenzahlen zufolge von einem Triphenylkarbinol ableitet; die Karboxylgruppe scheint also bei der Methylierung abgespalten worden zu sein. Leider liessen sich die Esterifizierungsversuche u. s. w. wegen der geringen vorhandenen Menge nicht fortsetzen, so dass ein exakter Konstitutionsbeweis noch aussteht. Darstellung, Analyse und Verhalten zufolge ist aber kaum an einen anderen Verlauf der Reaktion als den in der folgenden Gleichung ausgedrückten zu denken.

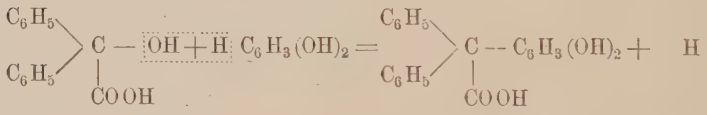


Man kann die Reaktion auch als eine Benzilsäurereaktion auffassen, in der die Anlagerung des zweiten Phenyls durch die Dazwischenkunft eines Resorcinrestes verhindert wurde; das Karbinolhydroxyl tritt sekundär mit dem Wasserstoff des zweiten Resorcinmoleküls aus.





Die weitaus überwiegende Menge der Kondensationsprodukte entsteht jedoch nicht nach dieser Gleichung. Es tritt vielmehr je ein Molekül in Benzilsäure umgelagertes Benzil mit je einem Molekül Resorcin unter Bildung einer Dioxytriphenylessigsäure in Reaktion.



Von Molekulargewichtsbestimmungen wurde bei den unten beschriebenen Farbstoffen der Löslichkeitsverhältnisse halber abgesehen; der Umstand aber, dass die Ausbeuten ganz gleich bleiben, einerlei ob auf ein Molekül Benzil ein, zwei oder mehr Moleküle Resorcin angewandt wurden, beweist zur Genüge, dass die Reaktion der Hauptsache nach in den oben erwähnten Verhältnissen verläuft. Das die Menge von einem Molekül Resorcin auf ein Molekül Benzil übersteigende Resorcin konnte zum grössten Teile wieder erhalten werden.

Auffallenderweise vermag schon das Resorcin allein Umlagerung des Benzils in Benzilsäure zu bewirken.

Molekulare Mengen Resorcin und Benzil liefern bereits bei längerem Erhitzen auf 150° eine Schmelze, die fünf neugebildete Körper enthält. Die Hauptausbeute bildet das von

Hans v. Liebig[1]) beschriebene Dioxytriphenylessigsäurelakton vom Schmelzpunkt 168°.

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn die Schmelze in Gegenwart von gepulvertem Kali oder Kaliumcarbonat vorgenommen wird. In der Schmelze sind sechs Reaktionsprodukte (darunter auch das eben erwähnte Dioxytriphenylessigsäurelakton, aber nur in einer Ausbeute von ca. 1 %) enthalten. Die Hauptmasse bilden zwei Farbstoffe, von denen der eine in seiner Zusammensetzung mit der Dioxytriphenylessigsäure übereinstimmt, während der andere um ein Molekül Wasser weniger enthält. Der letztere bildete neben der Ausarbeitung der Darstellung und Trennungsmethoden der beschriebenen Körper den Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Die Analysen ergeben für diesen Körper die Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_5$.[2])

Der Körper liefert bei der trockenen Destillation Diphenylmethan, das Benzil ist also in Benzilsäure umgelagert worden. Er besitzt Säurenatur; das Karboxyl der Benzilsäure kann also nicht in Reaktion getreten sein. Es bleibt dann nur das Karbinol der Benzilsäure als reagierende Gruppe übrig und zwar kann das Hydroxyl mit dem Resorcin entweder unter Bildung eines Äthers

$$(C_6H_5) = \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} - O - C_6H_4 \cdot OH$$

---

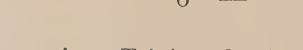
[1]) Ber. 36, 3047, 1903.

[2]) Beim regulären Verlauf müsste die Formel $C_{40}H_{26}O_5$ lauten:

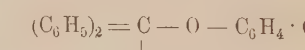
$$2\,C_{14}H_{10}O_2 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{40}H_{26}O_5 + 3\,H_2O.$$

Die Differenz der Analysenzahlen ist nicht gross; immerhin ist die fast regelmässige, bessere Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit der Formel $C_{40}H_{28}O_5$ beachtenswert Eine Hypothese zur Erklärung dieser Erscheinung soll später veröffentlicht werden; für die nachfolgenden Betrachtungen ist der Unterschied im Wasserstoffgehalt nicht von Belang. Ebenso soll über die Folgerungen, die sich aus der Arbeit für Farbe und Fluorescenz der dargestellten Körper, sowie über die Frage der Sauerstoffsalze (Oxoniumtheorie) ergeben, später berichtet werden.)

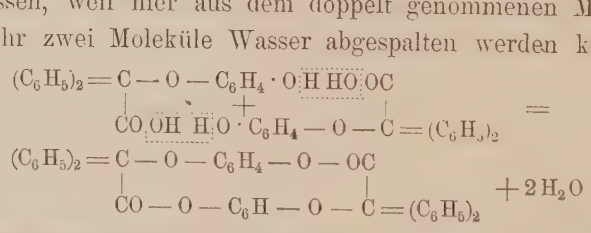
oder unter Bildung einer Triphenylessigsäure



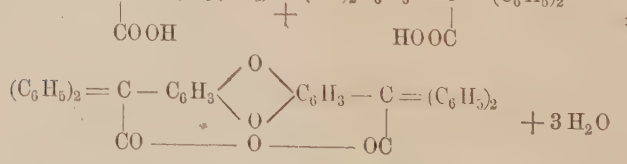
reagiert haben. Abgesehen von dem weiter unten beschriebenen Verhalten des Körpers, des mit einem Resorcinäther von der Formel:



nicht übereinstimmt, ist diese Formel schon deshalb ausgeschlossen, weil hier aus dem doppelt genommenen Molekül nur mehr zwei Moleküle Wasser abgespalten werden können.

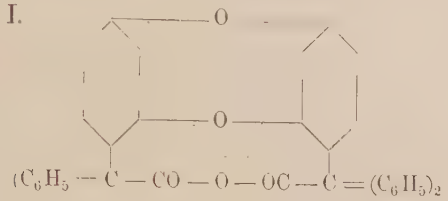


Dies ergäbe aber einen Körper von der Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_6$, während die Analyse die Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_5$, also ein Sauerstoffatom weniger anzeigt. Die Reaktion muss also nach der zweiten Gleichung vor sich gegangen sein; der durch die Analyse gefundene Sauerstoffgehalt erklärt sich durch die Abspaltung von drei Molekülen Wasser aus der ursprünglich gebildeten Dioxytriphenylessigsäure.

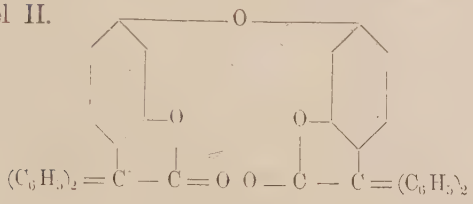


trifft, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden; entweder hat zwischen den beiden Hydroxylen und gleichzeitig zwischen den Karboxylen (Formel I) oder zwischen je einem Resorcinhydroxyl und einem Karboxyl Wasserabspaltung stattgefunden (Formel II). Im ersten Falle ist der Körper ein Säureanhydrid, im zweiten ein Lakton.

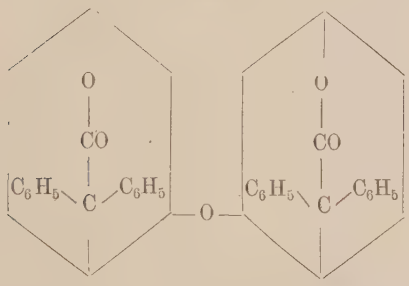
Formel I.



Formel II.



beziehungsweise:



Wäre der Körper ein Lakton, so wäre in Analogie mit dem isomeren von Hans v. Liebig beschriebenen Dioxytriphenylessigsäurelakton[1]) und den ähnlichen von A. Bistrzycki und seinen Mitarbeitern näher untersuchten Laktonen, dem o-Oxydiphenylessigsäurelakton,[2]) dem Phenyl-m-Kresylessig-

[1]) Ber. 36, 3049.

[2]) Ber. 28, 989, 1895.

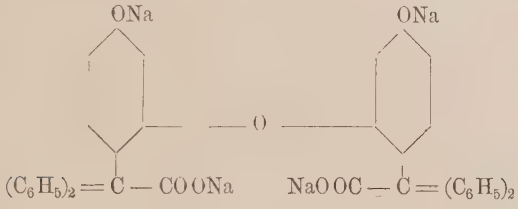
säurelakton,[1]) dem m-Kresyldiphenylessigsäurelakton,[2]) und dem p-Kresyldiphenylessigsäurelakton,[3]) ferner mit dem von H. Simonis beschriebenen Phenyl-β-oxynaphtylessigsäurelakton[4]) Schwerlöslichkeit in Ammoniak und Soda zu erwarten. Nun löst sich allerdings der Körper selbst beim Kochen weder in wässerigem Ammoniak und Soda, noch selbst in Kalilauge. Der Grund hierfür liegt aber allem Anschein nach nicht in der chemischen Struktur des Körpers begründet, sondern in der schweren Benetzbarkeit derselben durch wässerige Lösungen. Der Körper ist in Alkohol selbst beim Kochen wenig löslich; es genügt aber der Zusatz einiger wenigen Tropfen Alkohol zu einer ganz verdünnten Sodalösung, um den Körper sofort in Lösung zu bringen, was einer laktoïden Bindung widerspricht. Aus diesen Salzlösungen fällen Säuren die freie Säure aus; die frisch gefällte Säure löst sich leicht in kaltem, verdünntem Ammoniak und in heisser, verdünnter Sodalösung, womit die Säurenatur des Körpers überhaupt bewiesen ist.

Aus der heissen Sodalösung fällt beim Erkalten ein auch in sehr verdünnter Sodalösung schwer lösliches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz aus. Es konnte auch ein Kalium und ein Natriumsalz des Körpers kristallinisch erhalten werden. Wäre der Körper ein Lakton, so müsste bei der Salzbildung der Laktonring gesprengt und gleichzeitig die Phenolhydroxylgruppen frei geworden sein. Dann ist aber kein Grund einzusehen, weshalb nicht bei der Darstellung der Salze mit Kali- oder Natronlauge auch der Wasserstoff der Phenolhydroxyle durch Metall ersetzt und ein Körper mit vier Atomen Metall gebildet werden sollte (Formel I); umsoweniger als das isomere farblose Lakton,[5]) das keine Ätherbindung

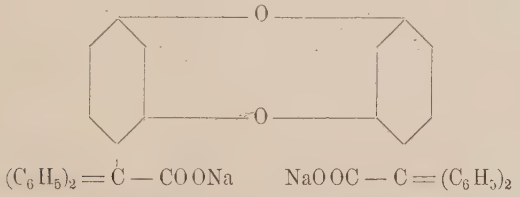
[1]) Ber. 30, 124, 1897.
[2]) Ber. 34, 3069.
[3]) Ber. 35, 3071.
[4]) Ber. 31, 2821.
[5]) Ber. 36, 3049.

enthält, bei der analogen Darstellungsweise regelrecht Salze mit sechs Atomen Metall liefert. Nach den Analysenresultaten sind aber in unseren Salzen nur zwei Atome Metall vorhanden, was nur mit der Säureanhydridformel (Formel II) übereinstimmt; bei der bekannten festen Ätherbindung der Phenolhydroxyle ist eine Sprengung durch Kali- oder Natronlauge an dieser Stelle nicht zu erwarten.

I.



II.



In ihrer ausführlichen Arbeit über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs haben von Baeyer und Villiger[1]) gezeigt, dass organische Sauerstoffverbindungen aller Art sich komplexen Säuren gegenüber wie Basen verhalten und befähigt sind, Oxoniumsalze zu bilden. Die Basizität des Sauerstoffes kann sogar durch günstig wirkende Gruppen so gesteigert werden, dass auch gewöhnliche Säuren gut kristallisierte Salze liefern. Solche Salze sind dargestellt worden aus dem Dimethylpyron, dessen Salze sogar aus Wasser umkristallisierbar sind, aus dem Fluoresceïn, dem Aurin und anderen.

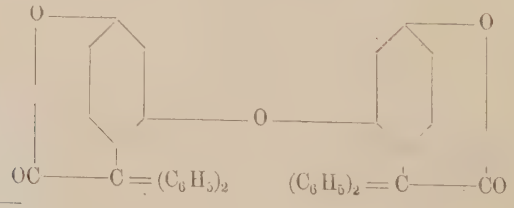
Unser Farbstoff bildet mit Säuren gutkristallisierende Salze. Näher untersucht wurden das schwefelsaure, das salzsaure und das pikrinsaure Salz; auch ferrocyanwasserstoffsaure, oxalsaure und andere Säuresalze sind erhältlich.

[1]) Ber. 34, 2681.

Eigentümlich ist die Anlagerungsfähigkeit des Acetylchlorids an den Farbstoff. Die Verbindung lässt sich zwar aus Alkohol unter teilweiser Zersetzung umkristallisieren, spaltet aber an der Luft allmählich, auf dem Wasserbade in sehr kurzer Zeit das Acetylchlorid wieder ab. Ein analoger Fall wurde von Dale und Schorlemmer bei der Acetylierung des Aurins mit Acetylchlorid in Gegenwart von Eisessig beobachtet.[1])

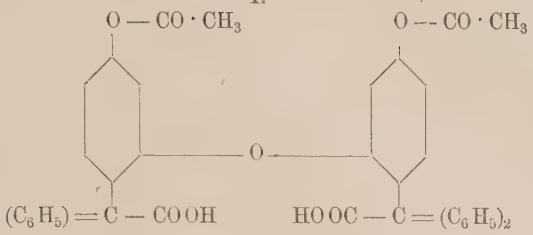
Das schwefelsaure und das salzsaure Salz sind dagegen relativ recht beständig. Sie werden durch Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verändert. Durch längeres Erhitzen mit Wasser werden sie zerlegt. Als basische Sauerstoffatome kommen in dem vorliegenden Molekül in Analogie mit den aus Fluoresceïn, Dimethylpyron, Cineol erhaltenen Salzen die zwei Brückensauerstoffatome zwischen den beiden Resorcinresten in Betracht; die übrigen Sauerstoffatome gehören der Säureanhydridgruppe an. Die Salze enthalten nach den Analysen auf ein Molekül Basis nur ein Molekül Säure; der Körper ist also einbasisch. In Bezug auf die Ähnlichkeit mit den Salzen, die aus dem Fluoresceïn erhalten wurden, dürfte wohl als das basische Sauerstoffatom das in Orthostellung befindliche Brückensauerstoffatom zu betrachten sein.

Durch Acetylchlorid wird der Körper nicht acetyliert, wohl aber durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Ist der Körper ein Lakton, so sind, da eine Orthoätherbindung erfahrungsgemäss nicht gesprengt zu werden pflegt, vier Diacetylverbindungen möglich.

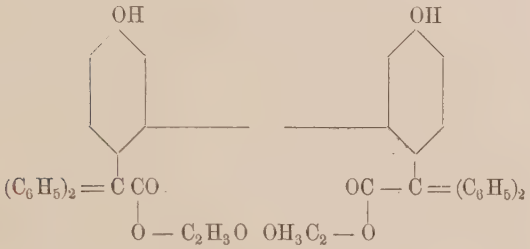


[1]) Ann. 196, 85.

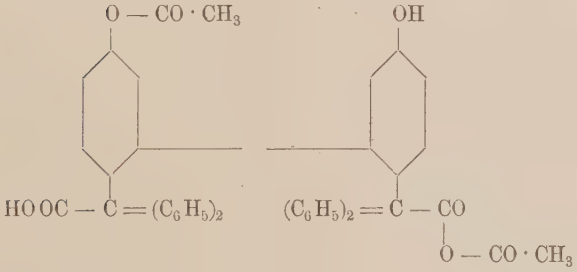
I.



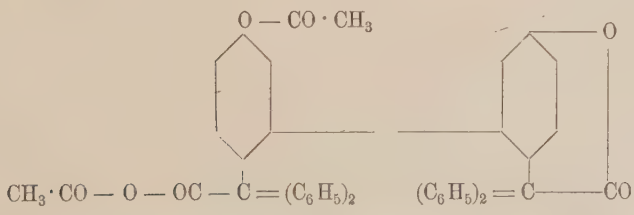
II.



III.



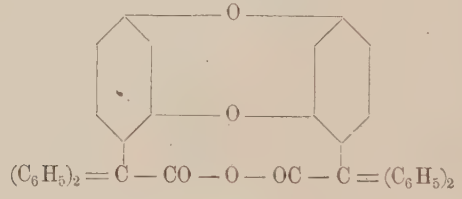
IV.



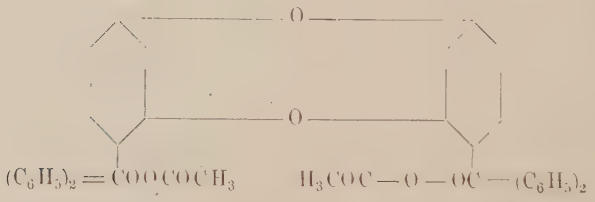
In Wirklichkeit wurden zwei verschiedene Diacetylverbindungen aufgefunden, deren Zusammensetzung der Formel $C_{41}H_{34}O_8$ entspricht. Die Formel der Körper I, II und III

enthalten aber ein Molekül Wasser mehr; es kommt also, wenn man nicht gleichzeitig Wasserabspaltung annehmen will, nur Formel IV in Betracht, was der Existenz zweier Diacetylverbindungen widerspricht. Auch ist es bei Formel IV schwer verständlich, weshalb nur die eine Hälfte des Moleküls angegriffen werden sollte.

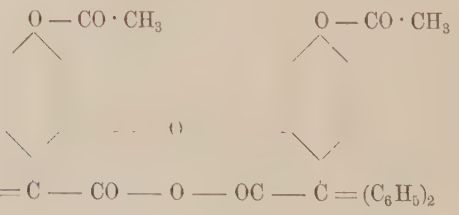
Viel ungezwungener ergibt sich die Existenz zweier Acetylverbindungen der Formel $C_{44}H_{34}O_8$ bei der Annahme der Säureanhydridnatur des Körpers.



I.



II.



Von den zwei aufgefundenen Diacetylderivaten ist das eine eine farblose Substanz, die sich in wässeriger Kalilauge beim Kochen, bei Zusatz von Alkohol schon in der Kälte mit roter Farbe und grüner Fluorescenz löst, also leicht verseift

wird und gegen 120° unter Aufschäumen und Verlust der Karboxylgruppen schmilzt. Diesem Acetylderivat kommt wohl zweifellos Formel I zu. Die Acetylierung einer Karboxylgruppe durch Essigsäureanhydrid ist nichts aussergewöhnliches.[1])

Insbesondere haben Bistrzycki und Nowakowski bei der Acetylierung der analoggebauten p-Oxytriphenylessigsäure und ihren Derivaten,[2]) der m-Kresyldiphenylessigsäure[3]) Bildung von Essigsäureanhydriden beobachtet.

Das zweite Diacetylderivat nähert sich in seinen Eigenschaften weit mehr dem Ausgangsmaterial. Es kristallisiert in gelben Blättchen, ist also gefärbt, schmilzt erst bei 247° ohne Zersetzung, ist in Alkohol und Äther schwer löslich — die Lösungen fluorescieren schwach —, ebenso in kochender wässeriger Kalilauge, löst sich dagegen auf Zusatz von Alkohol in Alkalien mit roter Farbe und grüner Fluorescenz. Ihm kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel II (s. oben) zu, in der die für die Löslichkeit und Zersetzlichkeit der Substanz wohl massgebende Säureanhydridgruppe unversehrt erhalten ist. Für die Annahme, dass eine zweite Parasauerstoffbindung zwischen zwei Phenylgruppen nicht so beständig ist — bei der Entstehung dieses Acetylderivates muss die Parasauerstoffbindung gesprengt worden sein — wie die erste Bindung, besteht wohl keine Schwierigkeit.

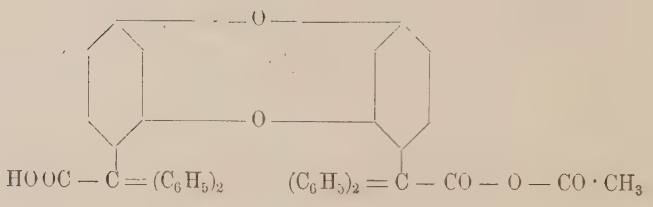
Eigentümlich verläuft die Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid, dem etwas konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt ist, auf den Farbstoff. Es wird ein farbloser Körper gebildet von der Zusammensetzung $C_{42}H_{32}O_7$. Dieser Zusammensetzung entspricht sowohl eine Monoacetylverbindung (Formel I) des Farbstoffes als auch eine Diacetylverbindung (Formel II) eines um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Körpers.

---

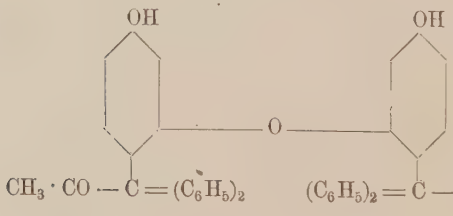
[1]) Vergl. z. B. Autenrieth, Ber. 20, 3187, 1887; Henck, Ber. 28, 2254, Anm. 2, 1895.

[2]) Ber. 34, 3066. [3]) Ber. ebenda.

I.



II.



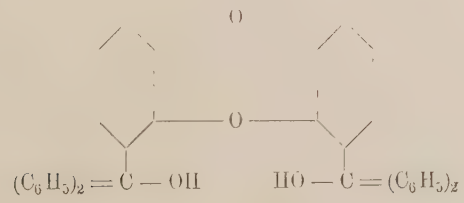
Anfänglich wurde der Körper wegen seines leichten Überganges in den Körper $C_{38}H_{28}O_3$, der schon bei 120° erfolgt für die Diacetylverbindung des diesem Körper entsprechenden Karbinols (s. weiter unten) gehalten. Dagegen spricht aber einmal der Umstand, dass das Dianhydro-2-4-tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid selbst beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad keine Kohlensäure verliert; und zweitens die Bestimmung der Essigsäure, welche beim Erhitzen der Verbindung mit alkoholischer Kalilauge abgespalten wird. Die gefundene Zahl lässt keinen Zweifel, dass nur eine Acetylgruppe abgetrennt wurde. Es ist dies aber noch kein ganz exakter Beweis, weil eine gegen Kalilauge feste Bindung der einen Acetylgruppe, wenn auch recht unwahrscheinlich, so doch nicht ganz ausgeschlossen ist.

Das Merkwürdigste an der Verbindung ist aber ihr Verhalten beim Erwärmen auf dem Wasserbad; sie geht nämlich dabei, wie sich aus der Analyse des Gemisches ergibt, zu ungefähr gleichen Teilen in zwei neue farblose Körper über, die zwar eine charakteristische Reaktion, das Verhalten gegen

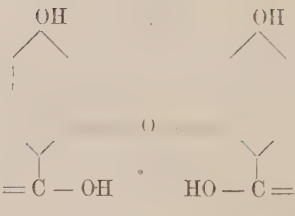
Säuren gemeinsam haben, sich aber sonst in ihren Eigenschaften ziemlich scharf unterscheiden. Ihre Zusammensetzung weicht von der der ursprünglichen Verbindung um ein, beziehungsweise zwei Moleküle Wasser ab; es müsste also successive Wasserabspaltung stattgefunden haben; das ist aber bei den in Betracht gezogenen Formeln nicht denkbar. Sonderbarerweise geht auch die um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung auf dem Wasserbad nicht in die um zwei Moleküle ärmere über.

Die Farbenreaktionen beider Körper, die auf Zusatz von Säure eintreten, scheinen auf ein Triphenylkarbinolderivat hinzudeuten. Die beiden Substanzen lösen sich in Alkohol farblos auf. Setzt man der Lösung einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu, so tritt violette Färbung auf; in dünnen Schichten erscheint die Lösung hellgrün; auch beim Verdünnen verschwindet die violette Färbung immer mehr und macht einer hellgrünlichen Platz; eine zeitlang sind beide Färbungen deutlich neben einander zu sehen. Beim längeren Stehen werden die Lösungen rot. Ebenso verhalten sich die Substanzen gegen Eisessig. Setzt man jedoch zu der alkoholischen Lösung zuerst einige Tropfen Kalilauge, die keine Färbung verursacht, und fügt nun Salzsäure hinzu, so tritt sofort eine tiefrote Färbung auf. Die Substanz scheint also halochromen Charakter zu besitzen. Die Analyse des einen Körpers würde zur Not auch auf die Dianhydroverbindung eines Dioxytriphenylkarbinols (Formel I), die des andern auf die Anhydroverbindung desselben Körpers stimmen (Formel II).

I.



II.

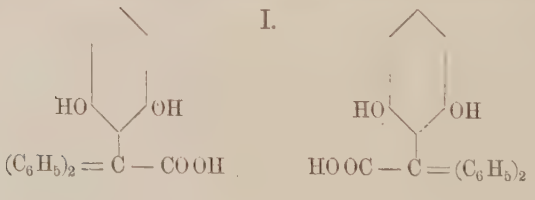


Berechnet: I $C_{38}H_{28}O_4$ C = 83,21; H = 5,11
Gefunden: C = 82,60; H = 4,92
Berechnet für II $C_{38}H_{30}O_5$: C = 80,56; H = 5,30
Gefunden: C = 80,16; H = 4,84
79,95; H = 4,81.

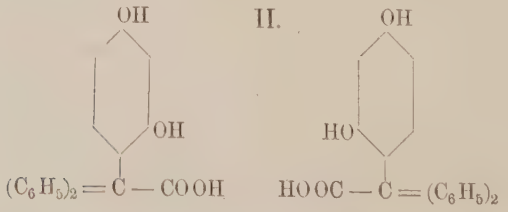
Beide Körper gehen beim Erhitzen über 120° in den Äther des Diphenyloxychinomethans über.

Als ein weiterer Grund, der gegen die Laktonnatur des Farbstoffes spricht, ist die wahrscheinliche Stellung der Phenolhydroxyle in dem Molekül anzusehen. Die Metastellung kommt nicht in Betracht; es sind dann noch zwei Möglichkeiten vorhanden, entweder stehen beide Hydroxyle in o-Stellung (Formel I), oder das eine in ortho-, das andere in p-Stellung (Formel II).

I.



II.



Die Kondensationsversuche von Benzil mit Resorcin haben in der Hauptsache zwei scharf charakterisierte Verbindungen

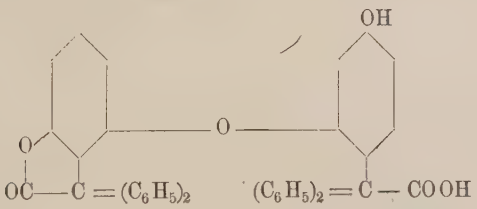
ergeben, von denen die eine ein farb- und fluorescenzloses Lakton ist, während die andere Verbindung gefärbt ist und in Lösung stark grün fluoresciert. Die o-, p-Stellung der Hydroxyle ist die des Resorcinrestes im Fluoresceïn; es ist also schon wegen der physikalischen Ähnlichkeit für unsern Körper die Formel II anzunehmen. Dem farblosen Lakton käme dann Formel I zu.[1])

Die p·Stellung eines Hydroxyls ist ferner deshalb wahrscheinlich, weil bei der Abspaltung der Karboxylgruppe ein Körper entsteht, der chinoïden Charakter hat und offenbar ein Diphenylchinomethanderivat ist.

Nun ist in Analogie mit dem Fluoresceïn anzunehmen, dass die o-Hydroxyle das Brückensauerstoffatom zwischen den Resorcinmolekülen geliefert haben. Dann müsste aber bei Laktonschluss des Körpers die Laktonbildung zwischen dem Karboxyl und dem p-Hydroxyl stattgefunden haben, was wenig wahrscheinlich ist. Die ausserordentliche Neigung der freien Säure zur Wasserabspaltung ist kaum mit einem ε-Lakton zu vereinigen. Die Existenz von ε-Laktonen ist durch von Baeyer nachgewiesen. Die von ihm dargestellten ε-Laktone entstehen aber erst bei der Destillation der freien Säure im Vakuum[2])

---

[1]) Die noch nicht näher untersuchte, bei der alkalischen Kondensation als Hauptprodukt entstehende gefärbte, fluorescierende Verbindung ist dann vielleicht ein Anhydrid zwischen einem Molekül des o·—o-Körpers und einem Molekül des o—p-Körpers, was mit den Analysenresultaten und seinem Verhalten übereinstimmen würde.



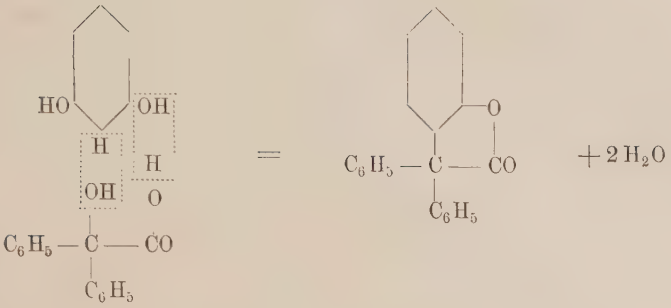
[2]) von Baeyer und Seuffert, Ber. 32, 3620.

Bei den mit unserem Körper analog gebauten aromatischen Säuren ist Laktonbildung nicht beobachtet worden, so z. B. liefern die von Bistrzycki beschriebene p-Oxydiphenylessigsäure[1]) und ebenso 2-Methyl-4-oxytriphenylessigsäure[2]) keine Laktone.

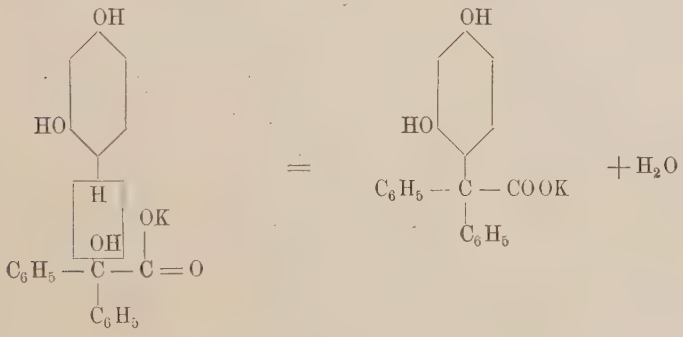
Die ausserordentlich leichte Rückbildung des Anhydrids aus der freien Säure ist allerdings auch für ein Säureanhydrid aussergewöhnlich, im vorliegenden Falle aber wohl durch den eigentümlichen Bau des Moleküls gerechtfertigt. Die zwei Resorcinmoleküle sind durch zwei Brückensauerstoffatome eng mit einander verbunden; dadurch sind aber auch die zwei Methankohlenstoffatome und mit ihnen die daranhängenden Karboxylgruppen dicht aneinandergedrängt. In dieser räumlichen Nähe der beiden Karboxylgruppen dürfte wohl ein genügender Grund für die grosse Neigung der Karboxylgruppen, sich in dem komplizierten Molekül durch Wasserabspaltung Platz zu schaffen, zu erblicken sein.

Räumliche Verhältnisse sind wohl auch die Ursache, wesshalb bei der Kondensation von Benzil mit Resorcin in Gegenwart von Alkalien andere Produkte entstehen als aus Benzil und Resorcin allein. Das zur Kondensation geneigteste Wasserstoffatom des Resorcins wird das zwischen den beiden Hydroxylen befindliche sein. Die ganze Konfiguration beansprucht aber, wie es in ähnlichen Fällen bei der Esterbildung di-orthosubstituierter Karbonsäuren von V. Meyer und seinen Schülern untersucht worden ist, einen grossen Raum, den sich das Resorcin bei der Kondensation mit Benzilsäure durch Wasserabspaltung zwischen einem Hydroxyl und dem Karboxyl schafft.

[1]) Ber. 34, 3065.
[2]) Ber. 34, 3070.

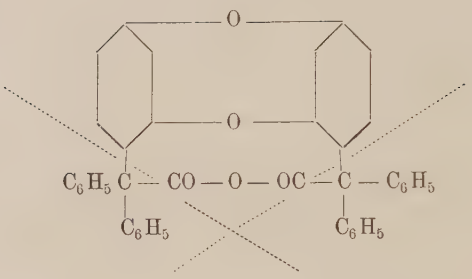


Wird aber die Schmelze in Gegenwart von Alkali vorgenommen, so ist die Karboxylgruppe durch das Metall festgelegt und nun wird ein nur auf einer Seite einer Hydroxylgruppe benachbartes Wasserstoffatom vorgezogen.



Der komplizierte Bau des Moleküls ist ferner wohl auch der Grund, wesshalb es nicht gelang, den Körper durch Destillation über Zinkstaub in Triphenylmethan überzuführen.

Die Zinkstaubdestillation liefert ebenso wie die trockene Destillation oder die Destillation über Natronkalk nur Diphenylmethan. Der geschlossene Resorcinätherkomplex wird offenbar eher als solcher abgespalten, als dass er der Reduktion durch Zink Angriffspunkte böte.



Analoge Spaltungen in Diphenylmethankörper und Phenole sind mehrfach bekannt, allerdings waren sie meist durch hydrolytisch wirkende Mittel hervorgerufen worden. So zerfällt z. B. das Fluoresceïn bei der Einwirkung schmelzenden Kalis in Dioxy-o-Benzoylbenzoësäure und Resorcin[1]) das Aurin mit überhitztem Wasser in Dioxybenzophenom und Phenol[2]) und das salzsaure Rosanilin bei der Einwirkung hocherhitzten Wassers in Dioxybenzophenon und Kresol.[3])

Auf unsern Farbstoff wirkt Kali nur schwer ein; der grösste Teil des verwendeten Materials wird unverändert zurückgewonnen; daneben konnte nur etwas Benzoësäure und Benzaldehyd nachgewiesen werden. Salzsäure spaltet bei hoher Temperatur Kohlensäure ab, lässt aber den Triphenylmethankern unverändert. Übrigens liefert auch das 2·6-Dioxytriphenylessigsäurelakton bei der trocknen und bei der Destillation mit Zinkstaub Diphenylmethan statt des zu erwartenden Triphenylmethans.

Eigentümlich ist der Einfluss der Stellung der Hydroxylgruppe auf die Acidität der Säuren. Die 2·6-Säure bildet mit Ammoniak schön kristallisierende Salze, die sich unter teilweiser Zersetzung aus heissem Wasser umkristallisieren lassen;

---

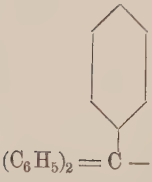
[1]) von Baeyer, Ann. 202, 126; R. Meyer und Conzetti Ber. 30, 972.
[2]) Caro und Graebe, Ber. 11, 1348.
[3]) Ber. 11, 1435.

ihre Kalium- und Natriumsalze reagieren vollständig neutral und werden durch Kohlensäure nur sehr langsam zersetzt. Von der 2-4-Säure lässt sich dagegen ein Ammoniaksalz überhaupt nicht herstellen; die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten selbst in der Kälte nur das Ausgangsmaterial; das Ammoniak wurde also unter Anhydrisierung der freien Säure abgespalten. Ihre Kalium- und Natriumsalze reagieren in Lösung schwach alkalisch und werden durch Kohlensäure leicht zerlegt. Sie nähert sich in ihrem Verhalten der Triphenylessigsäure selbst, die ebenfalls eine sehr schwache Säure ist.[1])

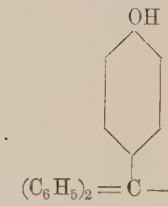
Es liegt über Salze derartiger triphenylierter Säuren sehr wenig Material vor; Bistrzycki hat zwar verschiedene derartige Säuren dargestellt wie die p-Oxytriphenylessigsäure u. s. w., er erwähnt aber nur von der p··-Oxytriphenylessigsäure, dass sie eine schwache Säure ist; Versuche zur Darstellung der festen Kalium-, Natrium- und Baryumsalze lieferten meist gummiartige Produkte. Da das p-Oxytriphenylkarbinol mit Kali- und Natronlauge kristallisierende Phenolsalze gibt,[1]) ist wohl auch die Existenz kristallisierender Salze der entsprechenden Säuren anzunehmen; doch hat Bistrzycki darüber noch nichts veröffentlicht. Da derselbe die Absicht ausgesprochen hat, über die Acidität derartiger tertiärer Säuren weiter zu arbeiten, so wurde von einer Darstellung derselben unsererseits abgesehen. Aus einem Vergleich der bisher dargestellten Salze derartig triphenylierter Essigsäuren würde sich ergeben, dass der an sich schwache Säurecharakter dieser tertiären Säuren wenig verstärkt wird durch eine in p-Stellung zum Methankohlenstoff befindliche Hydroxylgruppe, etwas mehr durch eine in Ortho- und noch mehr durch zwei in Orthostellung befindliche Hydroxylgruppen.

---

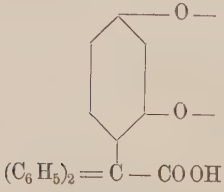
[1]) Elbs und Tölle, J. f. prakt. Chemie N. F. 32, 625.
[2]) Bistrzycki und C. Herbst B. 35, 3134.



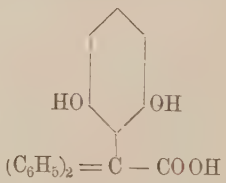
Kalium- und Natriumsalze sehr unbeständig (Elbs und Trölle, J. f. prakt. Chemie, N. F. 32, 625).



liefert gummiartige Kalium- und Natriumsalze und unbeständige Ammoniaksalze.

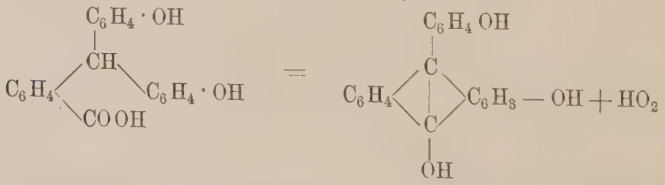


liefert kristallisierende Kalium- und Natriumsalze, durch CO_2 zerlegbar, unbeständige Ammoniaksalze.



liefert kristallisierende Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze, die durch CO_2 sehr langsam zerlegt werden.

Werden Phtaline der Einwirkung wasserentziehender Agentien ausgesetzt, so wird das Karbonylsauerstoffatom der Karboxylgruppe mit einem Wasserstoffatom eines Phenolrestes und einem Wasserstoff des Methanrestes abgespalten und es entsteht ein Derivat des Anthracens.[1])

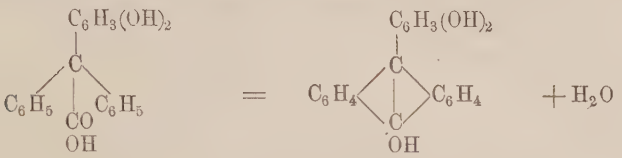


In ähnlicher Weise lässt sich Formyldiphenylamin in Acridin überführen.[2])

[1]) von Baeyer, Ann. 202, 36.

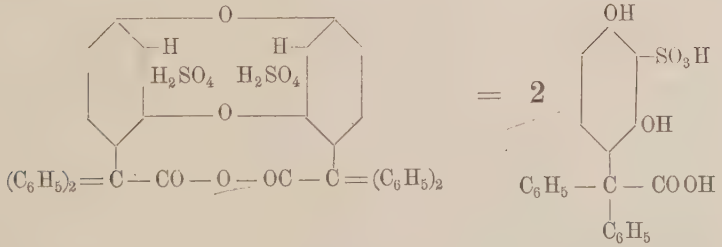
[2]) Bernthsen, Annal. 224, 1.

Es erschien nicht ausgeschlossen, dass sich der Farbstoff in ähnlicher Weise zu einem Anthranol kondensieren liesse:



A. Bistrzycki und C. Herbst[1]) haben auf gleichem Wege die p-Oxytriphenylessigsäure in ein Oxyphenylanthrol zu verwandeln gesucht; die Schwefelsäure wirkte aber hier Kohlensäure abspaltend ein; es wird p-Oxytriphenylkarbinol gebildet.

Erwärmt man das Dianhydro-2·4·tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, so tritt weder Anthranolbildung, noch Abspaltung von Kohlensäure ein. Es entsteht vielmehr unter Sprengung sämtlicher Sauerstoffbindungen eine Sulfosäure der 2-4·-Dioxytriphenylessigsäure. Die radikale Sprengung aller Anhydridbindungen lässt sich wohl am besten dadurch erklären, die Schwefelsäure habe mit dem zu den beiden Hydroxylgruppen in o-Stellung befindlichen Wasserstoffatom reagiert und so die beiden Moleküle auseinander gedrängt.



Die Säure kristallisiert in roten rautenförmigen Blättchen. Ihre leichte Löslichkeit in Wasser stimmt mit der Anwesenheit der Sulfogruppe einerseits und der freien Hydroxyle anderer-

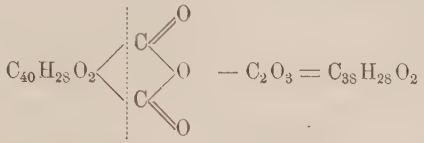
[1]) Ber. 34, 3073.

seits gut überein. Der letzteren entspricht auch die Dunkelfärbung mit Eisenchlorid. Durch Zusatz von Alkalien wird eine verdünnte, wässerige, hellrote Lösung dunkelrot; doch tritt keine Fluorescenz auf. Die Darstellung einheitlicher Salze gelang nicht; die dargestellten Barytsalze enthielten indessen stets grössere Baryummengen als der Sulfosäure allein entspricht; vielleicht ist der Überschuss als Stütze für das Vorhandensein der Karboxylgruppe anzusehen. Die starke Färbung der Lösung liess auch keine titrimetrische Bestimmung zu.

Verschiedene Versuche, unsern Farbstoff, das Dianhydro-2·4·tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid selbst zu reduzieren, misslangen. Kocht man den Körper mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub, so erhält man einen farblosen kristallinischen Körper, dessen Zusammensetzung einer Diacetylverbindung entspricht, in dem ein Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt ist. Der Körper wird auffallenderweise weder durch wässerige, noch durch alkoholische Kalilauge verändert.

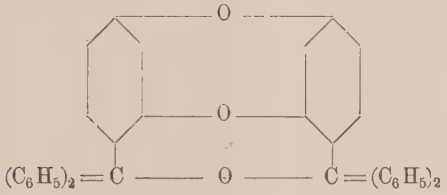
Leitet man in die kochende alkoholische Lösung des Chlorwasserstoffsalzes des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids Salzsäure ein, so erhält man das in violetten Kristallen sich ausscheidende salzsaure Salz eines Körpers, der aus Benzol in scharlachroten, glänzenden, hexagonalen Blättchen vom Schmelzpunkt 278° kristallisiert. Das Dianhydrotetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid geht ferner beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohre, sein salzsaures Salz beim Erhitzen über 200°, die farblosen Acetylderivate gehen beim Erhitzen auf 150° in denselben Körper über. Der Körper löst sich nicht in Alkalien; auch auf Zusatz von Alkohol zur Kalilauge geht er selbst beim Kochen nur spurenweise in Lösung. Seine alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Kalilauge entfärbt. Er hat also seine Säurenatur verloren; die Karboxylgruppen müssen abgespalten worden sein. Die Analysen lieferten der Zusammensetzung $C_{38}H_{28}O_3$ entsprechende Zahlen;

der Körper enthält also ein Sauerstoffatom mehr, als nach der rein empirischen Gleichung zu erwarten wäre.

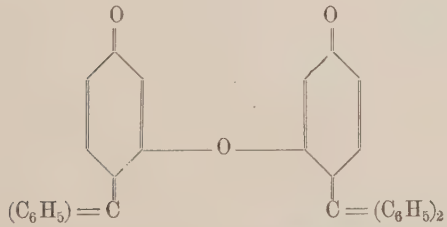


Das dritte Sauerstoffatom kann entweder durch Einschiebung eines Sauerstoffatoms zwischen die beiden Methankohlenstoffatome (Formel I), oder durch Aufspaltung der p··-Phenoläther-bindung und chinoïde Umlagerung entstanden sein (Formel II).

I.



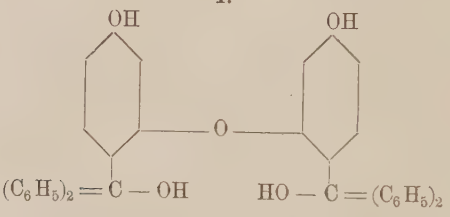
II.



Das Verhalten des Körpers entscheidet für die Formel II. Behandelt man nämlich das salzsaure Salz desselben mit heissem Wasser, so entsteht ein neuer aus Benzol in gelben, wetzsteinförmigen Blättchen kristallisierender Körper von der Zusammensetzung $C_{38}H_{28}O_4$. Dieser Körper stellt offenbar das zu dem chinoïden Körper gehörige Chinhydron dar; lässt sich durch Kochen mit verdünnter Essigsäure in den chinoïden Körper und einen dritten Körper von der Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_5$ zerlegen. Der letztere kristallisiert aus Alkohol in braunen,

zu Drusen zusammengesetzten Blättchen. In ihm liegt wohl das zu dem chinoïden Körper gehörige Oxykarbinol (Formel I) vor.

I.



Der chinoïde Körper schliesst sich eng an das von A. Bistrzycki[1]) und gleichzeitig von von Baeyer entdeckte[2]) Chinomethan an; er ist der Äther des Diphenyl-m-oxychinomethans.

Über seine Beziehungen zu dem aus der Monoacetylverbindung des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids erhaltenen farblosen Körpern der gleichen Zusammensetzung und einige andere unerledigte Fragen sollen weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

---

[1]) Ber. 36, 2335 (1903).
[2]) Ber. 36, 2792 (1903).

Experimenteller Teil.

A.

Darstellung und Trennung der in Gegenwart von Alkali aus Benzil und Resorcin entstehenden Kondensationsprodukte.

1. Kondensation.

50 g Benzil,
30 g Resorcin,
50 g feingepulvertes Kaliumkarbonat werden in einer Reibschale gut gemischt, dann in einem geräumigen Porzellantiegel im Ölbade langsam und unter beständigem Umrühren auf 150° erhitzt. Bei 115° tritt eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Kohlensäure ein. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt dabei rasch auf 135°—137°. Die anfangs dünnflüssige Masse wird dickflüssig, zuletzt zähe und nimmt eine braunrote, cantharidenglänzende Farbe an. Die Kohlensäureentwicklung nimmt dann rasch ab und ist, wenn die Temperatur 150° erreicht ist, meist beendet. Die ganze Reaktion beansprucht etwa 20 Minuten.

2. Verarbeitung der Schmelze.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit ungefähr einem halben Liter Wasser übergossen und zwölf Stunden stehen gelassen, wobei ein Teil in Lösung ging, ein kleinerer Teil ungelöst blieb und abfiltriert wurde.

In das Filtrat wurde Kohlensäure eingeleitet, bis die Flüssigkeit mit Phenolphtaleïn nicht mehr reagierte.

Der ausgefallene, weiche, dunkelbraune Niederschlag wurde durch Abgiessen von der überstehenden, nur wenig gefärbten Flüssigkeit getrennt und durch mehrmaliges Dekantieren gewaschen.

a) Resorcin.

Das Filtrat und die Waschflüssigkeiten wurden dann sieben- bis achtmal ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Auszüge über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der zurückbleibende weisse Rückstand besteht fast ausschliesslich aus Resorcin. Die zurückgewonnene Menge entspricht regelmässig dem Überschuss an angewandtem Resorcin.

b) Benzoësäure.

Werden die ausgeätherten Flüssigkeiten zuerst auf dem Wasserbade stark eingeengt und noch warm verdünnte Salzsäure zugesetzt, so scheidet sich beim Erkalten Benzoësäure aus. Die Ausbeute beträgt ungefähr 5 %.

Benzilsäure wird nicht gebildet.

c) Resorcylsäure.

Aus dem Filtrate wird durch weiteres Einengen eine aus Wasser umkristallisierbare Säure vom Schmelzpunkt 205° gewonnen. Ihre wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchloridlösung violettrot. Es liegt daher offenbar β-Resorcylsäure vor, die durch Einwirkung der Kohlensäure auf Resorcin gebildet wurde. Die Ausbeute betrug ungefähr $^1/_2$ %.

d) Anhydrid zwischen der 2·6· und der 2·4·Dioxytriphenylessigsäure (?).

Der durch Einleiten von Kohlensäure erhaltene Niederschlag löst sich in kochendem Eisessig fast vollständig auf.

Die Eisessiglösung wird in das zwölffache Volumen einer ziemlich starken Kochsalzlösung eingetragen. Der flockige Niederschlag wird abfiltriert, gut gewaschen und in heisser, verdünnter Kalilauge gelöst. Die erkaltete Lösung wird im Scheidetrichter mit Salzsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Der grösste Teil des auf Zusatz von Salzsäure ausgefallenen Niederschlages geht dabei nicht in den Äther.

Der ätherunlösliche Teil wurde nochmals in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der frisch abfiltrierte Niederschlag wurde wiederholt mit Ammoniaklösung durchgeschüttelt, wobei geringe Mengen eines schwach gelbgefärbten Körpers in Lösung gingen, dann mit Salzsäure und mit Wasser gut gewaschen und getrocknet.

e) Innerer Phenoläther der 2·4·,2′·4′·Tetroxytriphenylessigsäure (?).

(Anhydro-2·4,·2′·4′·tetroxytriphenylessigsäure.)

Aus den vereinigten ätherischen Auszügen kristallisieren nach kurzer Zeit kleine Nädelchen von rotgelber Farbe und blauer Oberflächenfarbe aus, die abfiltriert wurden.

Der filtrierte Ätherauszug hinterlässt beim Verdunsten einen rotgefärbten Rückstand, der bei 120° getrocknet wurde, um die darin enthaltene 2·6·Dioxytriphenylessigsäure in das in Ammoniak unlösliche Lakton überzuführen. Nach dem Trocknen wurde die Substanz in Äther aufgenommen und mit Ammoniak mehrmals durchgeschüttelt. Aus der ammoniakalischen Lösung lassen sich durch Zusatz von Säure noch geringe Mengen des in blauschillernden Nadeln kristallisierenden Körpers gewinnen.

f) 2·6·Dioxytriphenylessigsäurelakton.

Die mit Ammoniak durchgeschüttelte ätherische Lösung wurde durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und mit

Wasser von Ammoniak befreit und der Äther abgedunstet. Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Er zeigte sich in allen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Kristallform u. s. w. als identisch mit dem von Hans v. Liebig beschriebenen 2·6·Dioxytriphenylessigsäurelakton.[1])

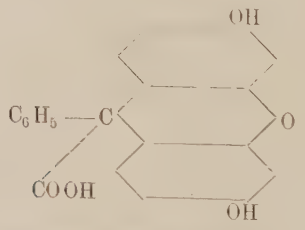
g) 2·4·Dianhydrotetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid.

Der in Wasser ungelöst gebliebene Teil der Schmelze wurde nach gutem Auswaschen auf dem Wasserbade vollständig getrocknet und mit der zehnfachen Menge Eisessig aufgekocht. Der in kochendem Eisessig unlösliche Teil wurde noch heiss abgesaugt, zuerst mit heissem, dann mit kaltem Eisessig, hierauf mit heissem, zum Schlusse mit kaltem Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. So behandelt, stellt er ein ziegelrotes Pulver von sammtähnlichem Glanze dar. Ausbeute 15—20 %.

B.

1. Anhydro-2·4, 2′·4′·tetroxytriphenylessigsäure.

(Siehe Seite 29.)



Zur Reinigung wurde der Körper in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und der frischgefällte Niederschlag in kochendem Alkohol gelöst. Der Farbstoff scheidet sich beim Erkalten in braunroten, blauschillernden Blättchen oder gut

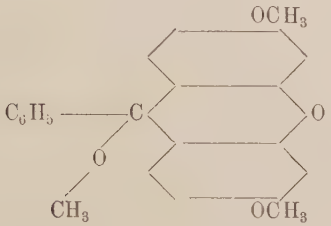
[1]) Diese Ber. 36, 3046.

ausgebildeten zu Gruppen vereinigten Prismen aus. Der Körper ist, frisch gefällt, ziemlich leicht löslich in Äther und heissem Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel auskristallisiert, löst er sich nur mehr schwer in heissem Alkohol. In Alkalien, auch in Ammoniak und Sodalösung ist er leicht löslich mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Schmelzpunkt über 330°.

0,1366 g gaben 0,3626 CO_2 und 0,0564 H_2O
0,0961 g gaben 0,2531 CO_2 und 0,0416 H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C = 71,85 %	C = 72,39; 71,82 %
H = 4,19 %	H = 4,19; 4,58 %.

2. Trimethylester des Anhydro-2 · 4 ·, 2′ · 4′ · tetroxy-triphenylkarbinols (?).



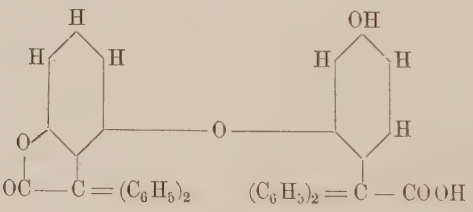
0,5 g der Anhydro-2 · 4, 2′ · 4′ · tetroxytriphenylessigsäure wurden in Kalilauge gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt, ungefähr 5 g Dimethylsulfat zugegeben und geschüttelt; dann wurde mit Wasser verdünnt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert, getrocknet und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Aus dem Alkohol scheiden sich beim Einengen farblose Kristalle ab. Letztere sind durch einen kalihaltigen Körper verunreinigt, der durch Waschen mit Wasser entfernt werden konnte. Schmelzpunkt 105°. Die Analysenzahlen stimmen auf den Trimethylester des Anhydro-2 · 4 ·, 2′ · 4′ · tetroxytriphenylkarbinols. Es müsste dann also Kohlensäureabspaltung stattgefunden haben.

Angewandte Substanz 0,1562,
Gefunden: $CO_2 = 0{,}4364$; $H_2O = 0{,}0857$
Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
$C = 75{,}89$; $H = 5{,}74$
Gefunden: $C = 76{,}19$; $H = 6{,}09$.

Leider reichten die vorhandenen Mengen zu einer Kontrolle der Richtigkeit dieser Annahme nicht aus.

C.

1. Anhydrid zwischen der 2·6· und 2·4·Dioxytriphenylessigsäure (?). (Siehe Seite 28.)



Der Körper stellt ein dunkelrotes Pulver dar, das hartnäckig Asche festhält. Alle unter Aufwand von sehr viel Zeit und Mühe angestellten Versuche, aschefreie Produkte von konstantem Schmelzpunkt und konstanter Zusammensetzung zu erhalten, schlugen fehl; auch die Versuche auf Umwegen, durch Salzbildung, Esterifizierung u. s. w. zum Ziele zu gelangen, verliefen resultatlos. Die Analysen einiger der reinsten Produkte — es wurde das aus heissem Toluol beim Erkalten sich ausscheidende braunrote Pulver verwendet — weisen auf eine Zusammensetzung $C_{40}H_{30}O_6$ hin.

Berechnet für $C = 79{,}21$; $H = 4{,}95$
Gefunden: $C = 78{,}55$; $H = 4{,}13$
$C = 78{,}25$; $H = 4{,}55$
$C = 78{,}82$; $H = 4{,}66$.

Der Körper ist leicht löslich in Kali- und Natronlauge, in Alkohol, Essigäther, Eisessig, Aceton und Chloroform; in der Kälte schwer löslich in Ammoniak, Sodalösung, Äther, Ligroïn, Benzol und Toluol. In heissem Benzol und Toluol ist er etwas löslich. Die alkalischen Lösungen besitzen blaustichigrote Farbe und intensiv grüne Fluorescenz.

Bei der trockenen Destillation liefert der Körper neben Schmieren etwas Diphenylmethan.

2. Kohlensäureabspaltung.

20 g des Körpers wurden in einem Rundkolben auf dem Sandbade bis auf 300° (Thermometer in der Schmelze) erhitzt. Über 200° beginnt eine mässige Gasentwicklung. Die Schmelze wurde in Alkohol aufgenommen, filtriert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde pulverisiert und getrocknet. Das Produkt stellt ein rotes Pulver dar, das in Alkalien auch beim Erhitzen nicht mehr löslich ist; es hat also offenbar Kohlensäureabspaltung stattgefunden. Damit stimmen die erhaltenen Analysenzahlen — aus zwei verschiedenen Darstellungen erhalten — überein.

Berechnet für $C_{38} H_{28} O_4$:

$C = 83{,}2$; $H = 5{,}10$.

Gefunden: $C = 82{,}74$; $82{,}73$; $H = 4{,}62$; $4{,}61$;

0,2324 g gaben 0,7051 CO_2 und 0,0967 H_2O

0,1813 g „ 0,5500 CO_2 und 0,0753 H_2O.

3. Reduktion.

5 g des entkarboxylierten Körpers wurden in kochendem Eisessig gelöst und so lange Zinkstaub eingetragen, bis die Flüssigkeit farblos war. Die Eisessiglösung wurde in verdünnte Salzsäurelösung einfiltriert, wobei sich das Reduktionsprodukt in weissen, käsigen Flocken ausschied. Dasselbe wurde zuerst in Äther, dann in Benzol aufgenommen. Nach dem Verdunsten

des Benzols verbleibt ein amorpher, bräunlich gefärbter Rückstand, der auf dem Wasserbade getrocknet, dann pulverisiert und analysiert wurde. Nach dem Analysenresultat sind vier Atome Wasserstoff aufgenommen worden.

Berechnet für $C_{38}H_{32}O_4$:

$C = 82{,}60$; $H = 5{,}79$

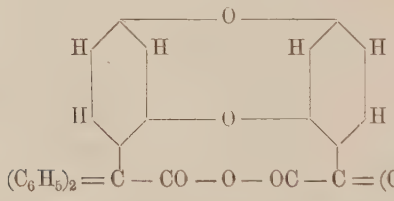
Gefunden: $C = 81{,}93$; $H = 5{,}29$

0,2060 Substanz geben 0,6189 CO_2 und 0,0982 H_2O.

D.

1. Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid.

(Siehe Seite 30.)



Der Körper schmilzt über 330° und ist in Phenol, Pyridin und in Anilin beim Erwärmen löslich, scheidet sich beim Erkalten aus diesen Solventien jedoch nicht aus. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, selbst in kochendem Eisessig, ist er sehr schwer löslich, dagegen etwas löslich in allen Gemischen zweier Lösungsmittel mit blaustichigroter Farbe und grüner Fluorescenz.

Aus einem Gemische von Chloroform und Methylalkohol konnte er in Form mikroskopisch feiner Nädelchen erhalten werden.

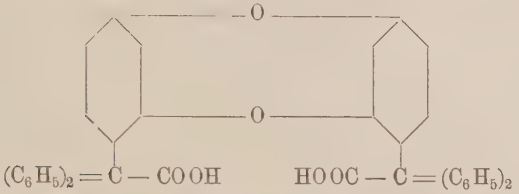
Berechnet für $C_{40}H_{28}O_5$:[1])

$C = 81{,}63$; $H = 4{,}76$

[1]) Wie schon im theoretischen Teil bemerkt wurde, stimmen die Analysenzahlen des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids und seiner Derivate besser mit einem Gehalt von 28 Wasserstoffatomen

Gefunden: C = 81,51; H = 4,70
C = 81,47; H = 4,69
C = 81,52; H = 4,62
C = 81,70; H = 5,00.

2. Dianhydrodidioxytriphenylessigsäure.



In kochendem Alkohol ist der Farbstoff ebenso wie in kochender Kalilauge sehr schwer löslich.

Fügt man jedoch der Kalilauge einige Tropfen Alkohol hinzu, so löst sich der Körper spielend leicht schon in der Kälte mit prachtvoll blaustichigroter Farbe und intensiver grüner Fluorescenz. Ebenso verhält sich der Körper gegen verdünntes Ammoniak und verdünnte Sodalösung.

Säuren, auch Kohlensäure, fällen aus diesen Lösungen einen flockigen, roten Niederschlag aus, der frisch bereitet und noch feucht sich in verdünntem Ammoniak in der Kälte und in verdünnter Sodalösung in der Wärme klar löst.

3. Kaliumsalz der Säure.

1 g der Säure wird in einem Gemisch von 10 ccm 30% Kalilauge und 4 ccm Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, rasch filtriert und im Exsiccator über Natronkalk zur Kristalli-

---

als mit einem solchen von 26 Wasserstoffatomen überein; durch eine geringe Änderung in der Konstitutionsformel lässt sich, wie später berichtet werden soll, dieser Mehrgehalt erklären. In den folgenden Analysen sind ständig die der geänderten Formel entsprechenden Zahlen als die berechneten angenommen; daher die Differenz der Analysenformeln mit den ausgeführten Konstitutionsformeln.

sation zur Seite gestellt. Nach wenigen Stunden scheiden sich dunkelrote Kristalldrusen aus. Dieselben wurden zuerst auf dem Tonteller getrocknet, dann mit sehr wenig Wasser, hierauf mit einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Äther und schliesslich mit Äther gewaschen. Wurden obige Verhältnisse nicht genau eingehalten, so resultierten gewöhnlich Farblacke oder schmierige Massen.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol sehr leicht löslich. In wenig Wasser löst es sich glatt. Bei Zusatz von mehr Wasser fällt ein scharlachroter Niederschlag, der sich beim weiteren Zusatz von Wasser wieder löst.

Berechnet für $C_{40} H_{28} O_6 K_2 + 2 H_2 O$:

$K = 10{,}86.$

Gefunden: $K = 10{,}38.$

Natriumsalz der Säure.

Aus der heissen Sodalösung der frisch gefällten Säure (s. oben) fällt beim Erkalten ein äusserst feinpulveriger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert und mit kaltem kohlensäurefreiem Wasser gewaschen. Der Körper ist in kaltem Wasser und in Alkohol leicht löslich und hinterlässt beim Glühen auf dem Platinbleche Natriumkarbonat. Es liegt also offenbar ein Natriumsalz der Säure vor. Von einer Analyse wurde jedoch abgesehen, da wegen der Feinpulverigkeit des Körpers die Reinigung grosse Schwierigkeiten bot und sich nach der folgenden Methode leicht ein kristallinisches Natriumsalz darstellen liess.

1 g der Säure wird in einem Gemisch von 10 ccm einer 25 % Natronlauge und 4 ccm Alkohol gelöst; sonst wird wie beim Kaliumsalz verfahren. Dunkelrote Kristalldrusen in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

$C_{40} H_{28} O_6 Na_2 + 2 H_2 O.$

Berechnet: Na = 6,79.
Gefunden: Na = 6,19; 6,50.

Durch Kohlensäure werden beide Salze rasch zerlegt.

Ein Ammoniumsalz liess sich nicht darstellen. Die ammoniakalische Lösung des Dianhydro-2·4·tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids hinterlässt beim Verdunsten in der Kälte bis zur Trockne die Anhydridform des Körpers.

4. Schwefelsaures Salz des Dianhydro-2·4·tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids.

3 g des Farbstoffes wurden in 200 g einer 4 % alkoholischen Schwefelsäure in der Kälte gelöst und sofort filtriert. Nach ganz kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kriställchen aus, die sich unter dem Mikroskope als rhombische Blättchen zeigen. Dieselben werden mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das schwefelsaure Salz ist sehr beständig und Erwärmen auf dem Wasserbade verändert das Salz nicht.

Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol, in Benzol, Aceton, Äther, löslich in Methylalkohol. Schmelzpunkt 256°.

$C_{40} H_{28} O_5 \cdot H_2 SO_4 \cdot 1^1/_2 H_2 O$.

Berechnet: C = 67,50; H = 4,62; S = 4,49.
Gefunden: 1. C = 67,50; H = 4,42; S = 5,23
2. C = 67,04; H = 4,22; S = 5,25
3. C = 67,01; H = 4,33; S = 4,40.

Salzsaures Salz des Dianhydro-2·4·tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids.

3 g des Farbstoffes wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas gelöst und filtriert. In die klare Lösung wurde dann in der Kälte so lange Salzsäuregas eingeleitet bis ein dicker Niederschlag entstanden war.

Derselbe wurde abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und auf dem Tonteller im Exsiccator über Ätzkali getrocknet.[1]) Es lässt sich aus heissem Alkohol umkristallisieren und fällt beim Erkalten in feinen Nadeln von orangegelber Farbe aus.

$C_{40} H_{28} O_5 \cdot HCl \cdot {}^1/_2 H_2 O$.

Berechnet:	C = 75,76; H = 4,73; Cl = 5,60
Gef. (exsiccatortrocken):	C = 75,46; H = 4,66; Cl = 6,30
	C = 75,55; H = 4,44; Cl = 6,10
(bei 105° getrocknet)	C = 75,92; H = 4,80; Cl = 5,79.

Pikrinsaures Salz des Dianhydro-2·4·tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids.

2 g des Farbstoffes wurden mit 15 g einer kaltgesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol übergossen, durch gelindes Erwärmen gelöst und rasch filtriert. Nach einstündigem Stehen bildet sich ein cadmiumgelber Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, zuerst mit wenig Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Er besteht aus mikroskopisch kleinen rhombischen Blättchen. Das Pikrinsäuresalz ist löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Benzol, Toluol und Ligroïn, sehr leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol und Aceton, leicht in Amylalkohol. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Pikrat bei 135°—140° unter ruhiger Zersetzung.

$C_{40} H_{28} O_5 \cdot C_6 H_2 (NO_2)_3 \cdot OH$.

Berechnet: N = 5,15.
Gefunden: N = 6,10; 5,90.

Sämtliche Salze lösen sich in Alkalien leicht mit der Farbe der Alkalisalze auf. Säuren fällen aus diesen Lösungen die freie Säure.

---

[1]) Das salzsaure Salz des Fluoresceïns, über dessen Darstellung in der Litteratur nähere Angaben fehlen, lässt sich in der gleichen Weise sehr glatt darstellen; es kristallisiert aus Alkohol in hexagonalen Blättchen.

5. Anlagerung von Acetylchlorid.

Übergiesst man den Farbstoff kalt mit Acetylchlorid, so löst er sich zunächst vollkommen auf; es fällt dann aber nach ganz kurzer Zeit ein gelber Körper in Nadeln aus. Derselbe ist unter teilweiser Zersetzung in heissem Alkohol löslich und kristallisiert daraus in rotbraunen, rhombischen, in Form und Farbe herbstlichem Buchenlaube ähnlichen Blättchen. Der Körper ist sehr unbeständig und verändert sich schon unter fortwährend steigendem Kohlenstoffgehalte im Exsiccator. Auf dem Wasserbade geht er rasch unter Abscheidung von Salzsäure in das Ausgangsmaterial über. Abspaltung von Essigsäure konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Wahrscheinlich liegt ein Additionsprodukt an den Farbstoff vor.

$C_{40} H_{28} O_5 \cdot CH_3 CO Cl$.

Berechnet: C = 75,61; H = 4,65.
Gefunden (frischbereitet): C = 75,38; H = 4,72
C = 76,26; H = 4,93.

Im Exsiccator mehrere Tage aufbewahrt und von Zeit zu Zeit analysiert:

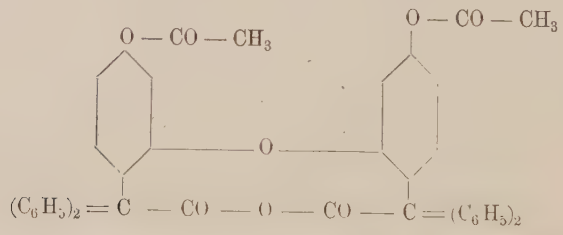
C = 77,36	H = 4,71
77,47	5,06
78,29	4,57
79,34	4,84.

Auf dem Wasserbade erhitzt:

Berechnet für $C_{40} H_{28} O_5$: C = 81,63; H = 4,76.
Gefunden: C = 81,70; H = 5,00
81,51; 4,70.

Auch in der Wärme liefert Acetylchlorid nur das beschriebene Anlagerungsprodukt. Auf die Salze der Säure wirkt Acetylchlorid nicht acetylierend ein.

6. Diacetylanhydrotetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid.
(Diacetylverbindung I des Farbstoffes.)



5 g des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids wurden mit 10 g Natriumacetat und 60 g Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die braunrote Lösung wurde hierauf in Wasser gegossen, wobei sich eine zähe Masse abscheidet, die wiederholt mit Wasser durchgeknetet und gewaschen wurde. Dann wurde die Masse mit Äther übergossen und verrührt. Ein kleiner Teil bleibt ungelöst. Das Ungelöste wurde in einem Soxleth-Extraktionsapparat mit 150 ccm Alkohol ausgezogen. Aus dem Alkohol kristallisiert der Körper in Form glänzender, goldgelber, fast quadratischer Blättchen aus. Schmelzpunkt 247°. Die Substanz ist schwer löslich in Äther und in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem, leicht löslich in heissem Benzol und Chloroform. Die Lösungen zeigen schwach grüne Fluorescenz. In kochender verdünnter Kalilauge ist die Substanz schwer löslich, löslich dagegen in Alkalien auf Zusatz von Alkohol mit roter Farbe und grüner Fluorescenz. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird der Körper nicht verändert.

0,1190 g gaben 0,3339 CO_2 und 0,0514 H_2O.

Berechnet für $C_{44}H_{34}O_8$:

C = 76,52 %
H = 4,92 %.

Gefunden: C = 76,52
H = 4,79.

Dianhydrodi-2·4·dioxytriphenylessigsäureanhydrid.
(Diacetylverbindung II des Farbstoffes.)

$CH_3—CO—O—CO—C=(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_2=C—CO—O—CO—CH_3$

Die ätherische Lösung des beim Kochen von Dianhydro-2·4·tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstandenen ätherlöslichen Teils wurde zunächst mit Wasser durchgeschüttelt und dann mit etwas Tierkohle aufgekocht. Lässt man das Ätherfiltrat verdunsten und löst den Rückstand in wenig heissem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten die Diacetylverbindung als braunes amorphes Pulver aus. Durch fraktionierte Fällung der Ätherlösung mit Petroläther erhält man einen nur mehr schwach gelbgefärbten Körper der gleichen Zusammensetzung, der sich wieder aus Alkohol umkristallisieren lässt. Kocht man den Körper so oft mit Ligroïn unter Zusatz von Tierkohle, bis die Filtrate farblos werden, so erhält man den Körper ganz farblos; die Verluste bei diesem Verfahren sind aber sehr gross. Der Körper ist leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas löslich in Benzin und Ligroïn, sehr schwer löslich in Petroläther. Aus heissem Benzin und Ligroïn fällt er in perlschnurartigen, verzweigten oder drusigen Gebilden aus. Der Körper schmilzt zuerst gegen 115°, wird dann wieder zähflüssig, schmilzt dann nochmals sehr unscharf über 160°.

0,2005 g gaben 0,5620 CO_2 und 0,0872 H_2O
0,1928 g „ 0,5422 CO_2 und 0,0806 H_2O.

Berechnet für $C_{44}H_{34}O_8$: C = 76,52
H = 4,92.

Gefunden (aus Alkohol): I. C = 76,44 II. C = 76,69
H = 4,83 H = 4,64.

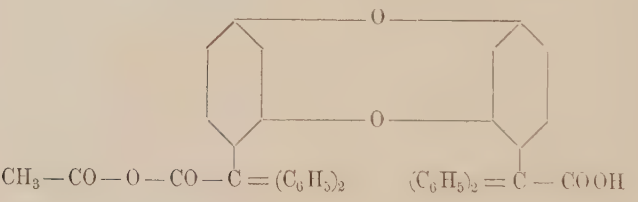
Mit Petroläther gefällt und auf dem Wasserbade kurz getrocknet:

0,1452 g gaben 0,4061 CO_2 und 0,0651 H_2O
C = 76,27
H = 4,98.

Beim Erwärmen über 150° geht der Körper in das Anhydrodidiphenyloxychinomethan über.

7. Dianhydrodioxytriphenylessigsäuredioxytriphenylessigsäureanhydrid (?).

(Monoacetylverbindung des Farbstoffs.)



5 g des Dianhydro-2·4·tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid und etwa 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde in Wasser eingetragen, die ausgeschiedene braune Masse nach dem Erkalten abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und mit Äther aufgenommen. Der Äther wurde zweimal mit Wasser durchgeschüttelt und dann in das gleiche Quantum Petroläther hineinfiltriert. Es scheiden sich orangefarbene Flocken aus, von denen sofort abfiltriert wird. Aus dem Filtrate scheiden sich bei 24stündigem Stehen kugelig geformte, strahlig kristallinische Massen ab, die aussen leicht rosa gefärbt, innen weiss sind. Durch Verdunstenlassen des Äthergemisches erhält man noch eine ziemlich beträchtliche, rötlich gefärbte Menge des Körpers. Leicht löslich in

Äther, Alkohol und Benzol in der Kälte, sehr wenig löslich in heissem Petroläther, Benzin und Ligroïn. Aus dem heissen Ligroïn scheiden sich beim Erkalten farblose, spiessige Nadeln ab, die indessen wahrscheinlich eine andere Zusammensetzung besitzen. Der Versuch lässt sich nur mit sehr geringen Mengen im Reagenzglas anstellen, da beim zum Lösen grösserer Mengen erforderlichen längeren Kochen Braunfärbung eintritt.

0,1355 gaben 0,3851 CO_2 und 0,0636 H_2O
0,2369 „ 0,6781 CO_2 und 0,1047 H_2O.

Berechnet für $C_{42}H_{32}O_7$: C = 77,77
H = 4,93.

Gefunden: I. C = 77,51 II. C = 78,06
H = 5,21 H = 4,91.

Acetylbestimmung.

Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurde die Substanz mit je 10 ccm alkoholischer Kalilauge zweimal eingedampft, der Rückstand mit wenig Phosphorsäure versetzt, die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben und in $^1/_{10}$ Normalkalilauge aufgefangen. Zur Kontrolle wurde ein blinder Versuch ausgeführt.

0,9886 g Substanz verbrauchten 17,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge; 20 ccm alkoholische Kalilauge verbrauchten 1,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge.

Berechnet für $C_{42}H_{32}O_7$:[1]) 9,25 % Essigsäure.
Gefunden: 9,71 % Essigsäure.

Verhalten der Monoacetylverbindung beim Erwärmen.

1,5 g der Monoacetylverbindung wurden 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Verbindung analy-

[1]) Die Substanz war vorher auf dem Wasserbade getrocknet worden, dabei tritt (s. folgenden Abschnitt) ein Verlust von $1^1/_2$ Molekülen Wasser ein. Berücksichtigt man diesen Verlust, so ist die berechnete Prozentzahl eigentlich 9,65 %.

siert. Die gefundenen Zahlen entsprechen einem Körper, der $1^1/_2$ Moleküle Wasser weniger enthält.

0,1303 g Substanz gaben 0,3886 CO_2 und 0,0612 H_2O.

Berechnet für $C_{42}H_{32}O_7 - 1^1/_2 H_2O$:

C = 81,16
H = 4,66.

Gefunden: C = 81,36
H = 5,21.

Der Körper ist indessen nicht einheitlicher Natur. Behandelt man ihn mit kaltem Benzol, so geht ein Teil nicht in Lösung. Der ungelöste Körper sintert etwas gegen 130° ohne Gasentwicklung und schmilzt etwas über 200° zu einer roten Flüssigkeit. Die Analysen stimmen auf einen Körper, der ein Molekül Wasser weniger als das Ausgangsmaterial enthält.

0,2041 g gaben 0,5999 CO_2 und 0,0890 H_2O,
0,0994 g „ 0,2914 CO_2 und 0,0431 H_2O.

Berechnet für $C_{42}H_{30}O_6$:

C = 80,00
H = 4,76.

Gefunden: I. C = 80,16 II. C = 79,95
H = 4,84; H = 4,81.

Aus der Benzollösung des benzollöslichen Teils kristallisieren bei zunehmender Konzentration farblose feine Nadeln (unter dem Mikroskope rechteckige Stäbchen) aus, die abfiltriert und vorsichtig mit Benzol gewaschen wurden.[1]) Die Verbindung wurde wie die vorhergehende im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie sintert gegen 132°, dann beginnt sie unter Gasentwicklung zu schmelzen und erstarrt über 145° zu einer schaumigen Masse. Darauf schmilzt sie zum

[1]) Die Monoacetylverbindung selbst ist in kaltem Benzol spielend leicht löslich und hinterbleibt, wenn alles Benzol verdunstet ist, als lackartiger Überzug.

zweiten Male bei 211°. Ihre Zusammensetzung entspricht einem Körper, der zwei Moleküle Wasser weniger enthält als das Ausgangsmaterial.

0,1864 g gaben 0,5646 CO_2 und 0,0827 H_2O.

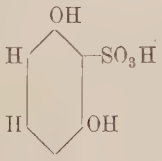
Berechnet für $C_{42}H_{28}O_5$:

C = 82,35
H = 4,57.

Gefunden: C = 82,60
H = 4,92.

Charakteristisch ist das Verhalten beider Körper gegen Eisessig. Sie lösen sich in wenig Eisessig mit violetter Farbe; in dünner Schicht erscheint die Lösung hellgrünlich, ebenso wird sie auf weiteren Zusatz von Eisessig hellgrünlich. Beim Stehen gehen die Farben der Lösungen in rot über. Beide Körper werden auf dem Wasserbade nicht weiter verändert. Erhitzt man sie jedoch über 120°, so gehen sie in das Anhydrodiphenyloxychinomethan über.

8. Sulfosäure der 2 · 4 · Dioxytriphenylessigsäure.



$(C_6H_5)_2 = C - COOH$

4 g des Farbstoffes werden mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure in einem mit einem Chlorcalciumrohre verschlossenen Rundkolben auf dem Wasserbade 4 Stunden erhitzt und die Reaktionsflüssigkeit nach dem Erkalten in die fünffache Menge Alkohol unter Kühlung eingetragen. Aus der klaren Lösung fällt auf Zusatz von viel Äther die Sulfosäure aus, welche mit Äther gewaschen wird. Wurde beim Ausfällen mit Äther aus

der alkoholischen Lösung nur so viel Äther zugesetzt als zum Eintritt einer beginnenden Trübung notwendig war und die Lösung sich selbst überlassen, so erfolgte nach kurzer Zeit eine Ausscheidung der Sulfosäure in rautenförmigen Blättchen. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer löslich in Eisessig und in Amylalkohol, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Essigäther, Aceton und den gebräuchlichen Kohlenwasserstoffen. Der Schmelzpunkt liegt über 330°. In trockenem Zustande stellt sie ein purpurrotes, samtglänzendes Pulver dar. Die wässrige Lösung ist rot, ohne jegliche Fluorescenz. Setzt man derselben etwas Kalilauge zu, so färbt sie sich dunkelrot ohne Fluorescenz. Mit Eisenchlorid tritt Dunkelfärbung ein.

0,1294 g gaben 0,2818 CO_2 und 0,0470 H_2O,
0,1391 g „ 0,3062 CO_2 und 0,0510 H_2O,
0,2027 g „ 0,1205 $BaSO_4$.

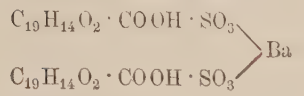
Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4(SO_3H)$:
C = 60,00
H = 4,00
S = 8,00.

Gefunden: I. C = 59,39 H = 4,03; II. C = 60,03 H = 4,07 S = 8,17.

Baryumsalz der Sulfosäure.

Versuche durch Zusatz von Baryumkarbonat oder Baryumhydroxyd zur wässrigen Lösung der Sulfosäure führten ebensowenig wie der Zusatz von Baryumchlorid zu der mit Ammoniak genau neutralisierten Lösung der Sulfosäure zu einheitlichen Salzen. Die dunkelroten, fein pulverigen Niederschläge geben Zahlen, die zwischen einem sauren und neutralen Salze schwankten.

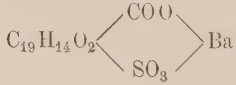
Saures Baryumsalz:



Berechnet: Ba = 14,65 %.

Gefunden: Ba = 19,08
19,88.

Neutrales Baryumsalz:



Berechnet: Ba = 25,60 %.

Gefunden: Ba = 18,16.

9. Diacetyliertes Reduktionsprodukt des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids.

2 g des Farbstoffs werden mit 4 g Natriumacetat, 6 g Zinkstaub und 30 g Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit vollkommen. Das Reaktionsgemisch wird noch heiss in kaltes Wasser eingetragen; dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und auf dem Tonteller rasch getrocknet. Zur Reinigung wird die Substanz in der genügenden Menge heissen Alkohols gelöst und soviel heisses Wasser zugegeben, bis eine Trübung eintritt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich sehr kleine weisse Kriställchen aus, die nochmals auf die gleiche Weise umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 164°—165°. Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Durch kochendes Alkali wird derselbe nicht verändert, ebensowenig durch alkoholisches Alkali.

0,1880 g gaben 0,5390 CO_2 und 0,0853 H_2O
0,1875 g „ 0,5387 CO_2 und 0,0904 H_2O
0,1868 g „ 0,5395 CO_2 und 0,0876 H_2O
0,1046 g „ 0,3034 CO_2 und 0,0451 H_2O.

Berechnet für $C_{44}H_{34}O_7$:

C = 78,33
H = 5,04.

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.
C =	78,19	78,35	78,13	78,15
H =	5,04	5,35	5,25	4,79.

Den Analysen zufolge ist unter gleichzeitigem Eintritt von zwei Acetylgruppen ein Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt worden.

Die Reduktion des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids selbst gelang nicht. Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub erhält man zwar eine farblose Lösung, die aber beim Erkalten sofort wieder rot wird.

10. Zinkstaubdestillation des Farbstoffes.

10 g des Farbstoffes wurden mit der dreifachen Menge gereinigten Zinkstaubes gemischt und im Wasserstoffstrome über Zinkstaub destilliert, wobei geringe Mengen einer braunen, öligen Substanz erhalten wurden, die zunächst der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurden. Mit den Dämpfen geht ein farbloses Öl über, das in Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Der Äther wurde in einem kleinen Fraktionierkolben abdestilliert. Die sich anschliessende fraktionierte Destillation ergab neben geringen unter 168° übergehenden Anteilen ein Destillat, welches zwischen 168° und 172° überging. Das zwischen 168°—172° überdestillierte Produkt, das bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig ist, zeigte den charakteristischen Geruch des Diphenylmethans. Es wurde gut gekühlt und durch Einimpfung eines Kriställchens reinen Diphenylmethans rasch in kristallinischer Form erhalten. Kristallform und Schmelzpunkt bestätigten das Vorliegen von Diphenylmethan.

11. Oxydation des Farbstoffes.

2 g des Farbstoffes wurden zuerst in 60 g Eisessig unter Zusatz von wenigen Kriställchen Chromsäure gelöst, filtriert,

dann zum Kochen erhitzt und nach und nach durch einen Tropftrichter der kochenden Flüssigkeit solange eine Lösung von 25 g Chromsäure in 25 ccm 50% Essigsäure zugesetzt, bis auch nach längerem Erhitzen die Flüssigkeit auf einer Silbermünze einen roten Fleck erzeugte. Nach dem Erkalten wurde die doppelte Menge Wasser zugesetzt, wobei eine minimale Ausscheidung eines weissen Körpers beobachtet wurde, der jedoch nicht identifiziert werden konnte. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit Kalilauge neutralisiert und abdestilliert. Die ersten 100 g des Destillates rochen intensiv nach Salicylaldehyd und wurden ausgeäthert. Nach Verdunstung des Äthers hinterblieben einige ölige, farblose Tropfen, die beim Berühren mit einem Glasstabe kristallinisch erstarrten und den charakteristischen Geruch des Salicylaldehyds hatten. Die Menge war jedoch zu gering, um sie zu identifizieren. Mit fuchsinschwefliger Säure konnte keine Reaktion erhalten werden. Der Destillationsrückstand wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und weiter abdestilliert unter gleichzeitiger Durchleitung von Wasserdampf. Das Destillat enthielt fast ausschliesslich Benzoësäure, die in Äther aufgenommen, nach Abdestillieren des Äthers durch Sublimation gereinigt und durch Schmelzpunktsbestimmung identifiziert wurde. Der Rest wurde ebenfalls ausgeäthert. Auch in diesem ätherischen Auszuge konnte nur Benzoësäure nachgewiesen werden.

Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung wurde als Hauptprodukt ebenfalls Benzoësäure erhalten, neben geringen Mengen dunkler Schmieren.

12. Kalischmelze des Farbstoffes.

4 g desselben wurden in 16 g unter Zusatz von wenig Wasser geschmolzenen Kaliumhydroxydes, welches auf 130° abgekühlt war, eingetragen und noch 5 ccm Alkohol behufs

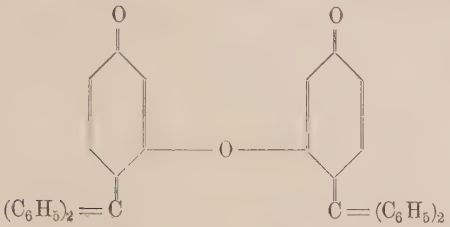
besserer Verteilung resp. Lösung zugefügt und unter ständigem Umrühren auf 210° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser übergossen und durch gelindes Erwärmen gelöst, wobei ein Geruch nach zerriebenen Geraniumblättern auftrat. Um daraus einen eventuell flüchtigen Körper zu isolieren, wurde die filtrierte Lösung im Dampfstrome zum Teil abdestilliert. Das milchig getrübte Destillat roch stark nach Benzaldehyd. Zum Nachweise des letzteren wurde das Destillat mehrmals ausgeäthert, der Äther getrocknet, filtriert und aus einem kleinen Fraktionierkölbchen abdestilliert. Der sehr geringe Rückstand wurde in wenig Alkohol gelöst, einige Tropfen Phenylhydrazin zugegeben und erwärmt. Beim Erkalten schied sich Benzaldehydphenylhydrozon aus, dessen Identität durch Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt werden konnte. Schmelzpunkt 152°.

Der Destillationsrückstand, eine dunkelgelb gefärbte Lösung, wurde filtriert und in dieselbe solange Kohlensäure eingeleitet, bis durch Phenolphtaleïn keine Reaktion mehr auf neutrales Kaliumcarbonat erhalten wurde. Dabei fiel in Flocken ein roter Niederschlag aus, der zum grossen Teile aus dem Ausgangsmaterial bestand. Das Filtrat hiervon wurde achtmal ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Es resultierte eine sehr geringe Menge einer dunkelgelben, harzigen Masse, die sich in Wasser leicht löste. Dieselbe wurde mit Wasser übergossen, über Nacht stehen lassen und der wässrige Auszug auf Resorcin geprüft. Eine Reaktion mit Eisenchlorid zeigte geringe Mengen Resorcin an.

Das ausgeätherte Filtrat wurde in geringem Überschuss mit Salzsäure versetzt und nochmals ausgeäthert. Resorcylsäure liess sich nicht nachweisen. Der nach Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand bestand fast ausschliesslich aus Benzoësäure.

E.

1. Äther des Diphenyloxychinomethans.



5 g des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids werden mit 50 ccm Salzsäure im Einschlussrohre allmählig auf 250° erhitzt und ungefähr vier Stunden dieser Temperatur ausgesetzt. Die dunkelrote, metallisch glänzende Masse wird in der Reibschale mit Wasser zerrieben, dann mit verdünnter Kalilauge erwärmt und gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird sie aus kochendem Benzol umkristallisiert.

Dieselbe Substanz wird erhalten durch Erhitzen des dazugehörigen Chinhydrons und des Karbinols auf 150°. Ebenso liefert die Monoacetylverbindung und die Diacetylverbindung des Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids, in denen die Acetylgruppen an den Karboxylen sitzen, beim Erhitzen auf 150° unter Abspaltung der Acetyl- und Karboxylgruppen den Chinomethanäther. Auch das salzsaure Salz des Dianhydrotetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids geht beim Erhitzen auf 250° unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlensäure in diesen Äther über. Sogar das Einleiten von Salzsäuregas in die kochende methylalkoholische Lösung des salzsauren Salzes des Dianhydrotetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids genügt, um die Kohlensäure abzuspalten. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorat des Chinomethanäthers in dunkelvioletten Kristallen ab. Der Äther scheidet sich aus Benzol in glänzenden hexagonalen Blättchen aus. Schmelzpunkt 278°.

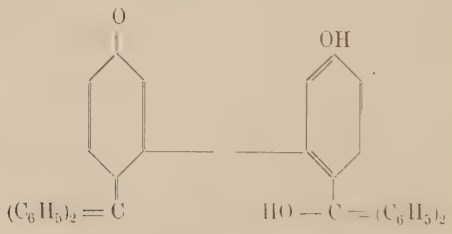
In Alkohol und Äther ist der Körper schwer löslich ohne Fluorescenz; in Chloroform ist er leicht löslich. Die Chloroformlösung hinterlässt beim Verdunsten den Körper in Form von Nadeln. In Alkalien ist die Substanz selbst beim Kochen fast unlöslich; in alkoholischem Kali ist sie sehr wenig löslich mit fast unmerklicher grüner Fluorescenz.

Berechnet für $C_{38} H_{28} O_3$: C = 85,71
H = 5,24.

Gefunden: I. C = 85,48 II. C = 85,48
H = 4,88 H = 4,65.

Unter Einwirkung von Salzsäuredämpfen geht der Körper schon in der Kälte in ein violettgefärbtes Salzsäuresalz über.

2. Diphenyloxychinomethan-dioxytriphenylkarbinoläther.
(Inneres Chinhydron (?).)



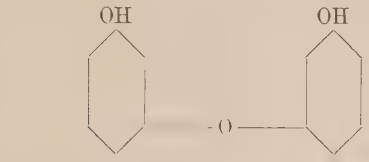
2 g des salzsauren Salzes des Chinomethanäthers werden kurze Zeit mit heissem Wasser behandelt und der braune pulverige Rückstand nach dem Trocknen auf dem Tonteller in kochendem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich braune Blättchen aus, die unter dem Mikroskope wetzsteinförmige Gestalt haben. Auch aus heissem Alkohol lässt sich der Körper umkristallisieren; er scheidet sich jedoch daraus als undeutlich kristallinisches Pulver aus.

0,2985 g gaben 0,9160 CO_2 und 0,1186 H_2O
0,1669 g „ 0,5108 CO_2 und 0,0706 H_2O
0,1468 g „ 0,4486 CO_2 und 0,0588 H_2O.

Berechnet für $C_{38}H_{28}O_4$: C = 83,21
H = 5,11.

Gefunden: I. C = 83,69; II. C = 83,46; III. C = 83,34
H = 4,41; H = 4,70; H = 4,42
aus Alkohol aus Benzol.

3. Äther des Dioxytriphenylkarbinols.



2 g des salzsauren Salzes des Chinomethanäthers werden längere Zeit mit einer Natriumacetatlösung gekocht. Der braune pulverige Rückstand wurde, nachdem er auf dem Tonteller getrocknet war, wiederholt mit wenig Alkohol aufgekocht. Ungelöst bleibt ein ziegelrotes Pulver, das sich in heissem Benzol löst und daraus in den charakteristischen Blättchen des Chinomethanäthers auskristallisiert. Auch die Analysenzahlen des (nicht umkristallisierten) Pulvers stimmen genügend.

0,2420 g gaben 0,7546 CO_2 und 0,1017 H_2O.

Berechnet für $C_{38}H_{28}O_3$: C = 85,71
H = 5,24.

Gefunden: C = 85,04
H = 4,66.

Aus dem Alkoholfiltrate scheiden sich bei längerem Stehen aus Blättchen zusammengesetzte braune Kristalldrusen ab. Der Körper lieferte bei der Analyse Zahlen, die wohl keinen Zweifel darüber lassen, dass der dem Chinomethanäther entsprechende Oxykarbinoläther vorliegt, wenn auch die Übereinstimmung der Analysenzahlen mit der Berechnung keine sehr gute ist.

0,1733 g gaben 0,5088 CO_2 und 0,0700 H_2O
0,1792 g „ 0,5309 CO_2 und 0,0702 H_2O.
Berechnet für $C_{38}H_{28}O_5$: C = 80,85
H = 4,96.
Gefunden: I. C = 80,07 II. C = 80,79
H = 4,48 H = 4,35.[1])

Sowohl das Chinhydron als auch das Karbinol schmelzen erst gegen 274°, also ganz in der Nähe des Schmelzpunktes des Chinomethanäthers, ohne dass sich die ja schon bei weit niederer Temperatur vor sich gehende Wasserabspaltung im Schmelzpunktsröhrchen bemerkbar macht. Verdünnt man die alkoholische Lösung des Chinhydrons oder des Karbinols oder des Chinomethans durch Zusatz von mehr Alkohol, soweit bis die Färbung hellgelb geworden ist, und fügt nun einige Tropfen Kalilauge dazu, so verschwindet die gelbe Färbung vollständig und die Lösung erscheint farblos oder äusserst schwach rosa gefärbt; gleichzeitig tritt eine äusserst schwache, grüne Fluorescenz auf. Es ist dies ein charakteristischer Unterschied von den Lösungen des die Karboxylgruppen noch enthaltenden Dianhydro-2 · 4 · tetroxyhexaphenylessigsäureanhydrids, deren gelbgefärbte alkoholische Lösungen bei Zusatz von Kali eine intensive blaustichigrote Färbung annehmen unter gleichzeitiger Steigerung der Fluorescenz.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der gelben alkoholischen Lösung des Chinomethankörpers färbt sich die Lösung rotgelb bis rot.

[1]) Verlust beim Abnehmen des Chlorcalciumapparates.

München, Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Hurt, Sohn des in Bayreuth verstorbenen Kreisbaurats A. Hurt, wurde am 30. Juli 1860 zu Zweibrücken geboren. Nach Besuch der Gymnasien zu Eichstätt, Schweinfurt und Münnerstadt trat ich am 1. April 1880 in die Apotheke des Herrn Dr. E. Thiel in Schweinfurt als Lehrling ein und konditionierte, nach Ablegung der pharmazeutischen Gehilfenprüfung in Würzburg im Jahre 1883, bis zum Oktober 1886 in der Apotheke der Herren Reihlen & Scholl in Stuttgart. Im Oktober 1886 bezog ich die Universität Würzburg, besuchte vom April 1887 die Universität München und bestand daselbst im April 1888 das pharmazeutische Staatsexamen mit Note II. Vom Oktober 1888 bis zum Oktober 1898 konditionierte ich teils im In-, teils im Auslande und war vom 1. Januar 1899 bis 1. April 1900 Besitzer der Apotheke in Sugenheim. Im April 1900 bezog ich wieder die Universität München, unterzog mich behufs Erlangung einer besseren Qualifikation im Oktober 1902 nochmals und mit Erfolg der pharmazeutischen Approbationsprüfung und bestand am 16. Februar 1904 das Examen rigorosum.